

011602559

WPI Acc No: 1998-019687/199803

Inhibition of dye transfer (colour running) during washing of textiles -  
using washing or rinsing liquid containing antibodies to the dye  
molecules

Patent Assignee: HENKEL KGAA (HENK )

Inventor: KOTTWITZ B; WEISS A

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 19621224	A1	19971127	DE 1021224	A	19960525	199803 B

Priority Applications (No Type Date): DE 1021224 A 19960525

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 19621224	A1		6	C11D-003/386	

Abstract (Basic): DE 19621224 A

Process for inhibiting dye transfer from coloured textiles to other  
textiles during washing or rinsing in a liquid comprises adding  
antibodies (Ab) to the washing or rinsing liquid in order to bind dye  
molecules in the liquid.

Also claimed are (1) washing, rinsing or cleaning agents (A)  
containing antibodies for binding (especially textile) dyes; (2)  
granulates for adding to (A), containing the antibodies, inorganic  
and/or organic carriers and optionally granulation aids; (3)  
preparation of 0.1-2 mm granulates as in (2) by (a) extrusion of a  
mixture of the antibodies and carriers; (b) optionally spheronising;  
and (c) drying; and (d) coating, preferably by applying a coating  
containing the antibodies to a fluidised bed of the extruded particles;  
(4) use of the granulates for making solid (preferably particulate)  
(A); and (5) preparation of the antibodies or their fragments by  
expression in plants.

ADVANTAGE - The detergents are very stable during storage  
(especially in humid air at temperatures greater than room temperature)  
and dissolve quickly in water.

Dwg.0/0

Derwent Class: D16; D25

International Patent Class (Main): C11D-003/386





DEUTSCHES  
PATENTAMT

②① Aktenzeichen: 196 21 224.3  
②② Anmeldetag: 25. 5. 96  
②③ Offenlegungstag: 27. 11. 97

DE 196 21 224 A 1

⑦① Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:  
Weiss, Albrecht, Dr., 40764 Langenfeld, DE;  
Kottwitz, Beatrix, Dr., 40593 Düsseldorf, DE

⑤④ Verfahren zur Inhibierung der Farbübertragung

⑤⑦ Es wird ein Verfahren zur Inhibierung der Farbübertragung von gefärbten Textilien auf andere Textilien während des Waschens oder Spülens in einer Wasch- oder Spülflüssigkeit beansprucht, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der Wasch- oder Spülflüssigkeit Antikörper zugesetzt werden, die die in der Wasch- oder Spülflüssigkeit vorliegenden Farbstoffmoleküle zu binden vermögen. Diese Komponenten haben den Vorteil, daß sie biologisch leicht abbaubar und kostengünstig herstellbar sind.

DE 196 21 224 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Inhibierung der Farbübertragung von gefärbten Textilien auf andere Textilien während des Waschens oder Spülens in einer Wasch- oder Spülflüssigkeit sowie ein Granulat, welches Antikörper, die die Farbstoffe zu binden vermögen, enthält, ein Verfahren zur Herstellung des Granulats und die Verwendung des Granulats in festen Wasch-, Nachspül- oder Reinigungsmitteln.

Die Übertragung von Farbstoffen bei der gemeinsamen Wäsche von farbigen und weißen bzw. hellfarbigen Textilien ist ein seit langem bekanntes Problem. Bei der Wäsche werden die Farbstoffe der gefärbten Textilien zumindest teilweise gelöst. Diese gelösten Farbstoffe setzen sich dann gleichmäßig auf allen Textilien, d. h. auch auf den weißen bzw. hellfarbigen Textilien wieder ab. Im Stand der Technik werden zahlreiche Möglichkeiten beschrieben diese auftretende Farbübertragung zu inhibieren bzw. zu verringern.

Aus der deutschen Offenlegungsschrift DE-A-38 03 630 ist ein Wachmittelzusatz bekannt, der einen Gehalt an wenigstens teilweise wasserlöslichen Polymerbestandteilen auf Basis von N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylimidazol oder N-Vinylloxazolidon in Kombination mit wasserlöslichen oder wasserunlöslichen kationischen Verbindungen hat.

In der internationalen Patentanmeldung WO 91/05839 wird ein Verfahren zum Inhibieren der Farbübertragung beim Waschen von Textilien beschrieben, worin ein Enzym, welches Peroxydaseaktivität oder ein Enzym, welches geeignete Oxidaseaktivität aufweist, der Waschflüssigkeit zugesetzt wird. Durch die Enzyme werden Wasserstoffperoxid bzw. Sauerstoff freigesetzt, welches die von den Textilien abgelösten Farbstoffe in ungefärbte Verbindungen oxidiert. Dadurch wird verhindert, daß sich die abgelösten Farbstoffe auf weiße bzw. hellfarbige Textilien absetzen.

In den internationalen Patentanmeldungen WO 93/15174, WO 93/15175, WO 94/11477 und WO 94/25555 werden Reinigungsmittelzusammensetzungen, die die Farbübertragung inhibieren, beschrieben, welche jeweils einen Metallkatalysator ausgewählt aus (a) Metallporphin und wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Derivaten davon, (b) Metalloporphyrin und wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Derivaten davon, und (c) Metallophthalocyanin und wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Derivaten davon enthalten. Die in der internationalen Patentanmeldung WO 93/15174 beschriebene Zusammensetzung enthält außerdem noch ein enzymatisches System, welches Wasserstoffperoxid entwickeln kann, und ein Polymer, welches Alkoxy-, Hydroxy-, Thiol-, Amid-, heterocyclische aminhaltige Polymere, Polyamine, Polyurethane oder Polyacrylonitrile enthält.

Die in der internationalen Patentanmeldung WO 93/15175 beschriebene Zusammensetzung enthält neben dem Metallkatalysator ein enzymatisches System, welches Wasserstoffperoxid bildet, sowie eine Verbindung, welche die enzymatische Oxidation verhindert. Diese Verbindung wird schneller als das Enzym, aber langsamer als der von dem Gewebe gelöste Farbstoff oxidiert, wodurch die Stabilität der Enzyme erhöht werden kann. Als geeignete Verbindungen werden z. B. tertiäre Amine und Polyamine genannt.

Die in der internationalen Patentanmeldung WO 94/11477 beschriebene Zusammensetzung enthält neben dem Katalysator Polyamin-N-Oxid-haltige Poly-

mere und eine wirksame Menge Bleichmittel. Die in der internationalen Patentanmeldung WO 94/25555 beschriebene Zusammensetzung enthält neben dem Metallkatalysator ebenfalls eine wirksame Menge Bleichmittel und ein lipolytisches Enzym, das in seiner Aminosäuresequenz kein Methionin enthält.

Die in den voranstehend genannten Patentanmeldungen beschriebenen Zusammensetzungen nutzen die Tatsache aus, daß vom Gewebe abgelöster Farbstoff durch Wasserstoffperoxid zu einer farblosen Verbindung oxidiert wird. Dieser Oxidationsvorgang kann durch die genannten Teilkatalysatoren katalysiert werden. Die farbinhibierende Wirkung wird durch Zusatz von Komplexbildnern erhöht.

In den internationalen Patentanmeldungen WO 94/02580, WO 94/02581, WO 94/10277, WO 94/110281, WO 94/11473 und WO 94/11482 werden tensidhaltige und gegebenenfalls bleichmittelhaltige Wasch- und Weichspülzusammensetzungen beschrieben, die stickstoffhaltige Polymere enthalten, worin die Farbübertragung von gelösten oder suspendierten Farbstoffen auf weiße oder hellfarbige Textilien durch diese stickstoffhaltigen Polymeren verhindert bzw. verringert werden soll.

In den aus dem voranstehend beschriebenen Stand der Technik bekannten Systemen werden Metallkatalysatoren und stickstoffhaltige Verbindungen eingesetzt, die zum Teil zu ökologischen Belastungen des Abwassers führen können. Hinzu kommt, daß die genannten stickstoffhaltigen Polymere in der Herstellung relativ teuer sind. Ein weiterer Nachteil ist, daß diese Systeme aus mehreren Komponenten bestehen, was die Kosten für die Herstellung erhöht.

In der internationalen Patentanmeldung WO 91/06574 wird der Einsatz spezieller katalytischer Antikörper als Komponente in Wasch- und Reinigungsmitteln beschrieben. Die katalytischen Antikörper werden dort in einem Verfahren eingesetzt, worin ein Fettsäurederivat mit  $H_2O_2$  in Gegenwart der Antikörper umgesetzt wird und die entsprechende Percarbonsäure gebildet wird. Die katalytischen Antikörper sollen in dem beschriebenen Verfahren den Übergangszustand der Perhydrolysereaktion stabilisieren.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Inhibierung der Farbübertragung von gefärbten Textilien auf andere Textilien während des Waschens oder Spülens in einer Wasch- oder Spülflüssigkeit zur Verfügung zu stellen, welches Verbindungen oder Kombinationen von Verbindungen einsetzt, die biologisch leicht abbaubar und kostengünstig herstellbar sind. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, eine für diese Substanzen geeignete Form zu finden, in welcher diese in Wasch-, Nachspül- oder Reinigungsmitteln eingesetzt werden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Inhibierung der Farbübertragung von gefärbten Textilien auf andere, anders gefärbte oder farblose, Textilien während des Waschens oder Spülens in einer Wasch- oder Spülflüssigkeit, das sich dadurch auszeichnet, daß der Wasch- oder Spülflüssigkeit Antikörper zugesetzt werden, die die in der Wasch- oder Spülflüssigkeit vorliegende Farbstoffmoleküle zu binden vermögen.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß beim Einsatz von Antikörpern, die die in der Waschlauge gelösten Farbstoffe zu binden vermögen, die Übertragung dieser Farbstoffe auf weiße oder andersfarbige Wäsche

nahezu vermieden werden kann.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Antikörper können polyclonale Antikörper, monoclonale Antikörper und/oder ein oder mehrere Fragmente davon sein.

Polyclonale Antikörper können durch Immunisieren eines geeigneten Tieres, wie z. B. Kaninchen, Ziegen, Pferde, Schafe, Mäuse, Hühner, Ratten und Meer-schweinchen hergestellt werden. Die Immunisierung kann mit den üblicherweise zur Färbung von Wäsche und Kleidung eingesetzten Farbstoffe oder entsprechenden Molekülen, die für Farbstoffe besonders spezifische Molekülteile aufweisen oder die diesen in ihrer Struktur und Elektronenkonfiguration ähneln, erfolgen. Diese Verbindungen sind bevorzugt in einem physiologisch geeigneten Lösungsmittel gelöst oder dispergiert. Anschließend wird der Antikörper aus dem Serum in einer an sich bekannten Weise isoliert (s. A. Johnstone und R. Thorpe, *Immunochemistry in Practice*, 2nd Ed, Blackwell Scientific Publications, 1987, pp. 30–34 und 48–55).

Bevorzugt werden jedoch monoclonale Antikörper eingesetzt da diese in der Regel einfach, in großen Mengen und mit einer hohen Reinheit hergestellt werden können. Die monoclonalen Antikörper können hergestellt werden durch Fusionieren von Zellen, die den Antikörper produzieren, mit Myelomzellen einer bestimmten Zell-Linie. Anschließend werden die resultierenden Hybridomzellen ausgewählt und kloniert und in einem geeigneten Medium kultiviert, um den Antikörper herzustellen. Aus dieser Kultur kann der Antikörper isoliert werden. Dieses Verfahren wird z. B. von A. Johnstone und R. Thorpe, aa., S. 35–43 f.f. beschrieben. Die Antikörper können auch gemäß dem in der internationalen Patentanmeldung WO 88/09380 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Antikörpern oder Fragmenten davon kann darin bestehen, eine Wirtszelle, die mit einem rekombinanten DNA-Vektor transformiert ist, der eine DNA-Sequenz trägt, die wiederum für den Antikörper oder ein Fragment davon codiert, sowie DNA-Sequenzen, die Funktionen, welche die Expression der DNA-Sequenz, die für den Antikörper codieren, in einem Kulturmedium unter Bedingungen zu kultivieren, welche die Expression des Antikörpers und das Gewinnen des Antikörpers aus der Kultur ermöglichen. Die Herstellung von Antikörpern nach rekombinanten DNA-Techniken ist z. B. in M. Better et al., *Science* 240, 1988, S. 1041; und C.R. Wood et al., *Nature* 314, 1985, S. 446 beschrieben.

Ein DNA-Fragment, das für den Antikörper codiert, kann z. B. isoliert werden durch Bestimmen einer cDNA oder der genomischen DNA-Bank einer Antikörperproduzierenden Zell-Linie und Screening von positiven Klonen durch konventionelle Verfahren, wie z. B. durch Hybridisierung in Oligonucleotidproben, die auf der Basis der vollständigen oder partiellen Aminosäuresequenz des Antikörpers synthetisiert sind, oder durch Auswählen von Klonen, die Antikörper herstellen, die die in der Wasch- oder Spülflüssigkeit vorliegenden Farbstoffmoleküle zu binden vermögen.

Die ausgewählte DNA-Sequenz kann in einen geeigneten replizierbaren Expressionsvektor eingefügt werden, welcher entsprechende Promotor-, Operator- und Terminatorsequenzen umfaßt die ermöglichen, daß der Antikörper in einem entsprechenden Wirtsorganismus exprimiert wird, oder dem Replikationsursprung, der es dem Vektor in dem fraglichen Wirtsorganismus ermög-

licht zu replizieren.

Der resultierende Expressionsvektor kann dann in eine geeignete Zelle, wie z. B. eine Pilzzelle transformiert werden, wobei bevorzugte Beispiele ein Spezies von *Aspergillus*, besonders bevorzugt *Aspergillus-Oryzae* oder *Aspergillus-Niger*. Pilzzellen können durch ein Verfahren das die Protoplastbildung und Transformation der Protoplasten gefolgt von der Regeneration der Zellwände in einer per se bekannten Weise beinhaltet. Die Verwendung von *Aspergillus* als ein Mikroorganismus wird in der europäischen Patentanmeldung EP 238 023 (Novo Industri A/S) beschrieben. Die Wirtszelle kann auch eine Hefezelle sein, wie z. B. ein Stamm von *Saccharomyces* spp. oder *Schizosaccharomyces* spp., insbesondere *Saccharomyces cerevisiae*.

Auf der anderen Seite kann der Wirtsorganismus auch ein Bakterium sein, insbesondere Stämme von *Streptomyces* und *Bacillus*, oder *E. Coli*. Die Transformation der Bakterienzellen kann durch übliche Verfahren durchgeführt werden, wie z. B. beschrieben in Sambrook Fritsch und Maniatis, *Molecular Cloning: A Laboratory Manual*, Cold Spring Harbor, New York 1989.

Das Screening von geeigneten DNA-Sequenzen und die Konstruktion der Vektoren kann auch durch Standardverfahren durchgeführt werden, vgl. Sambrook, Fritsch und Maniatis et al., Op. Cit.

Das zum Kultivieren der transformierten Wirtszellen verwendete Medium kann jedes beliebige Medium sein, das zum Wachsen der Wirtszellen geeignet ist. Der exprimierte Antikörper kann üblicherweise ins Kulturmedium abgesondert und daraus durch gut bekannte Verfahren gewonnen werden. Die Zellen können aus dem Medium z. B. aus dem Medium abgetrennt werden durch Zentrifugieren oder Filtrieren oder Ausfällen der Protein-haltigen Komponenten mit Hilfe eines Salzes, wie Ammoniumsulfat, und anschließend Abtrennen des Niederschlags. Zur weiteren Reinigung eignen sich chromatographische Verfahren wie Ionenaustausch-Chromatographie, Affinitäts-Chromatographie oder dergleichen.

In einem weiteren Verfahren können die erfindungsgemäß eingesetzten Antikörper in Pflanzen exprimiert werden, wie es beispielsweise in der Dissertation von Andreas Richter, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, 1995, beschrieben wird.

Über Pflanzen synthetisierte Antikörper können in besonders einfacher Weise durch Auspressen der Pflanze im Preßsaft gewonnen werden.

Die Antikörper können in einer Menge von insbesondere 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-% bevorzugt von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Menge der zu reinigenden oder zu spülenden Textilien, der Wasch- oder Spülflüssigkeit zugesetzt werden. Bezogen auf die Textilfarben, die unter üblichen Waschbedingungen vom farbigen Textil in Lösung gehen und anschließend die Textilien verfärben, können die Antikörper insbesondere in einem molaren Verhältnis von 0,5 : 1 bis 5 : 1 eingesetzt werden. Die Substanzen können zu jedem beliebigen Zeitpunkt des Wasch- bzw. Spülverfahrens, z. B. zu Beginn oder während des Verfahrens, zugesetzt werden.

Die Substanzen können in einer beliebigen, für das Wasch- oder Spülverfahren geeigneten Form, vorzugsweise in Form eines Granulats, zugesetzt werden.

Möglich ist das Einbringen der Antikörper durch den Einsatz im Prinzip üblicher Wasch- oder Nachspülmittel, welche derartige Antikörper enthalten. Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Wasch- oder Nachspül- oder Reinigungsmittel, das Antikörper, welche in der

Anwendungslösung derartiger Mittel Farbstoffmoleküle zu binden vermögen, enthält.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein für die Einarbeitung in Wasch-, Nachspül- oder Reinigungsmittel geeignetes Granulat, welches Antikörper, die die in der Wasch- oder Spülflüssigkeit vorliegende Farbstoffmoleküle zu binden vermögen, anorganisches und/oder organisches Trägermaterial sowie gegebenenfalls Granulierhilfsmittel enthält. Derartige Granulate enthalten vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 95 Gew.-% derartiger Antikörper.

Als Trägermaterialien sind im Prinzip alle organischen oder anorganischen pulverförmigen Substanzen brauchbar, welche die zu granulierenden Antikörper nicht oder nur tolerierbar wenig zerstören oder desaktivieren und unter Granulationsbedingungen stabil sind. Zu derartigen Substanzen gehören beispielsweise Stärke, Getreidemehl, Cellulosepulver, Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, Schichtsilikat, zum Beispiel Bentonit oder Smectit, und wasserlösliche anorganische oder organische Salze, zum Beispiel Alkalichlorid, Alkalisulfat, Alkalicarbonat oder Alkaliacetat, wobei Natrium oder Kalium die bevorzugten Alkalimetalle sind. Bevorzugt wird ein Trägermaterialgemisch aus in Wasser quellfähiger Stärke, Getreidemehl und gegebenenfalls Cellulosepulver sowie Alkalicarbonat eingesetzt.

Bei der in Wasser quellfähigen Stärke handelt es sich vorzugsweise um Maisstärke, Reisstärke, Kartoffelstärke oder Gemische aus diesen, wobei der Einsatz von Maisstärke besonders bevorzugt ist. Quellfähige Stärke ist in den erfindungsgemäßen Granulaten vorzugsweise in Mengen von 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% enthalten. Dabei beträgt die Summe der Mengen der quellfähigen Stärke und des Mehls vorzugsweise nicht über 80 Gew.-%, insbesondere 32 Gew.-% bis 65 Gew.-%.

Bei dem Getreidemehl handelt es sich insbesondere um ein aus Weizen, Roggen, Gerste oder Hafer herstellbares Produkt oder um ein Gemisch dieser Mehle, wobei Vollkornmehle bevorzugt sind. Unter einem Vollkornmehl wird dabei ein nicht voll ausgemahlenes Mehl verstanden, das aus ganzen, ungeschälten Körnern hergestellt worden ist oder zumindest überwiegend aus einem derartigen Produkt besteht, wobei der Rest aus voll ausgemahlenem Mehl bzw. Stärke besteht. Vorzugsweise werden handelsübliche Weizenmehl-Qualitäten, wie Type 450 oder Type 550 eingesetzt. Auch die Verwendung von Mehlprodukten der zu vorgenannten quellfähigen Stärken führenden Getreidearten ist möglich, wenn darauf geachtet wird, daß die Mehle aus den ganzen Körnern hergestellt worden sind. Durch die Mehlkomponente des Zuschlagstoffgemisches wird bekanntermaßen eine wesentliche Geruchsreduzierung der Zubereitung erreicht, welche die Geruchsverminderung durch die Einarbeitung gleicher Mengen entsprechender Stärkearten bei weitem übertrifft. Derartiges Getreidemehl ist in den erfindungsgemäßen Granulaten vorzugsweise in Mengen von 10 Gew.-% bis 35 Gew.-%, insbesondere von 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% enthalten.

Die erfindungsgemäßen Granulate können als weitere Komponente des Trägermaterials vorzugsweise 1 Gew.-% bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Granulat eines Granulierhilfsmittelsystems enthalten, das Alkali-Carboxymethylcellulose mit Substitutionsgraden von 0,5 bis 1 und Polyethylenglykose und/oder Alkylpolyethoxylat enthält. In diesem Granulierhilfsmittelsystem sind vorzugsweise, jeweils bezogen auf ferti-

ges Granulat, 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% Alkali-Carboxymethylcellulose mit Substitutionsgraden von 0,5 bis 1 und bis zu 3 Gew.-% Polyethylenglykol und/oder Alkylpolyethoxylat enthalten, wobei besonders bevorzugt ist, wenn mindestens 0,5 Gew.-%, insbesondere 0,8 Gew.-% bis 2 Gew.-% Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse unter 1000 und/oder Alkylpolyethoxylat mit mindestens 30 Ethoxygruppen vorhanden ist, falls mehr als 2 Gew.-% Alkali-Carboxymethylcellulose enthalten sind.

Anstelle von oder zusätzlich zu Carboxymethylcellulose kann auch durch Phosphorsäuregruppen modifizierte Cellulose oder Stärke eingesetzt werden, wobei Stärkephosphat bevorzugt ist.

Gegebenenfalls können als zusätzliche Bestandteile des Granulierhilfsmittelsystems auch weitere Cellulose- oder Stärkeether, wie Carboxymethylstärke, Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose sowie entsprechende Cellulosesemischether, Gelatine, Casein, Tragant, Maltodextrose, Saccharose, Invertzucker, Glukosesirup oder andere in Wasser lösliche beziehungsweise gut dispergierbare Oligomere oder Polymere natürlichen oder synthetischen Ursprungs verwendet werden. Geeignete synthetische wasserlösliche Polymere sind Polyacrylate, Polymethacrylate, Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure oder vinylgruppenhaltige Verbindungen, ferner Polyvinylalkohol, teilverseiftes Polyvinylacetat und Polyvinylpyrrolidon. Soweit es sich bei den vorgenannten Verbindungen um solche mit freien Carboxylgruppen handelt, liegen sie normalerweise in Form ihrer Alkalisalze, insbesondere ihrer Natriumsalze, vor. Derartige zusätzliche Granulierhilfsmittel können in den erfindungsgemäßen Granulaten in Mengen bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 8 Gew.-% enthalten sein. Höhermolekulare Polyethylenglykole, d. h. solche mit einem mittleren Molekulargewicht über 1000, sind zwar als synthetische wasserlösliche Polymere mit staubbindender Wirkung brauchbar, doch bewirken die höhermolekularen Polyethylenglykole eine unerwünschte Erhöhung der benötigten Granulatauflösezeit, so daß diese Substanzen in den erfindungsgemäßen Granulaten vorzugsweise nicht enthalten sind.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines für die Einarbeitung in Wasch-, Nachspül- oder Reinigungsmittel geeigneten Granulates.

In einer möglichen Ausführungsform der Herstellverfahrens wird ein Granulat mit einer mittleren Korngröße von 0,1 mm bis 2 mm hergestellt durch Extrudieren eines durch Vermischen einer gegebenenfalls zuvor durch Mikrofiltration von unlöslichen Bestandteilen befreiten aufkonzentrierten Lösung der Antikörper mit anorganischem und/oder organischem Trägermaterial als Zuschlagstoff entstandenen Vorgemisches, gegebenenfalls Sphäronisierung des Extrudats in einem Rondiengerät, Trocknung und Aufbringen einer äußeren Umhüllungsschicht.

In den nach diesem Verfahren erhaltenen Granulaten sind die Antikörper gleichmäßig im Granulat verteilt.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Granulate kann man von Lösungen der Antikörper, die aus den Kulturmedien erhalten werden können, oder von Pflanzenpreßsaft ausgehen. Die Lösung bzw. das erhaltene Konzentrat wird einem zweckmäßigerweise zuvor hergestellten trockenen, pulverförmigen bis körnigem Gemisch der obigen Zuschlagstoffe zudosiert. Dieses Gemisch enthält je nach Herstellungsweise auch weitere

Geeignete Substanzen wie z. B. Enzyme, Schauminhibitoren, Soil-release-Verbindungen, Bleichaktivatoren, Pigmente usw., die jedoch die Wirkung der Antikörper nicht beeinträchtigen dürfen. Der Wassergehalt der Mischung sollte so gewählt werden, daß es sich bei der Bearbeitung mit Rühr- und Schlagwerkzeugen in körnige, bei Raumtemperatur nicht klebende Partikel überführen und bei Anwendung höherer Drücke plastisch verformen und extrudieren läßt.

Das erhaltene rieselfähige Vormisch wird im Prinzip in bekannter Weise anschließend in einem Knetter sowie einem angeschlossenen Extruder zu einer plastischen, möglichst homogenen Masse verarbeitet, wobei als Folge der mechanischen Bearbeitung sich die Masse auf Temperaturen zwischen 40°C und 60°C, insbesondere 45°C bis 55°C erwärmen kann. Das den Extruder verlassende Gut wird durch eine Lochscheibe mit nachfolgendem Abschlagmesser geführt und dadurch zu zylinderförmigen Partikeln definierter Größe zerkleinert. Zweckmäßigerweise beträgt der Durchmesser der Bohrungen in einer Lochscheibe 0,7 bis 1,6 mm, vorzugsweise 0,8 bis 1,2 mm. Die in dieser Form vorliegenden Partikel können anschließend getrocknet und mit einem Überzugssystem umhüllt oder direkt ihrer späteren Verwendung zugeführt werden. Es hat sich jedoch als vorteilhaft erwiesen, die den Extruder und Zerkacker verlassenden zylindrischen Partikel anschließend zu sphäronisieren, das heißt sie in geeigneten Vorrichtungen abzurunden und zu entgraten. Man kann hierzu eine Vorrichtung verwenden, die aus einem zylindrischen Behälter mit stationären, festen Seitenwänden und einer bodenseitig drehbar gelagerten Reibplatte besteht. Vorrichtungen dieser Art sind unter der Warenbezeichnung Marumerizer® in der Technik bekannt und beispielsweise in den deutschen Auslegeschriften DE 21 37 042 und DE 21 37 043 beschrieben. Anschließend können eventuell auftretende staubförmige Anteile mit einer Korngröße unter 0,1 mm, insbesondere unter 0,4 mm sowie eventuelle Grobanteile mit einer Korngröße über 2 mm, insbesondere über 1,6 mm durch Sieben oder Windsichten entfernt und gegebenenfalls in den Herstellungsprozeß zurückgeführt werden. Nach der Sphäronisierung können die Kügelchen kontinuierlich oder chargenweise, vorzugsweise unter Verwendung einer Wirbelschichttrockenanlage, bei Zulufttemperaturen von vorzugsweise 35°C bis 50°C und insbesondere bei einer Produkttemperatur von nicht über 42°C bis zum gewünschten Restfeuchtegehalt von beispielsweise 4 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Granulat, getrocknet werden.

Nach oder vorzugsweise während der Trocknung können zusätzliche Stoffe zum Umhüllen und Beschichten der Partikel aufgebracht werden. Zum Beispiel können die erfindungsgemäß eingesetzten Antikörper sowie die genannten weiteren Inhaltsstoffe auch als Bestandteil der äußeren Umhüllung aufgebracht werden. Geeignete Hüllsubstanzen sind insbesondere die Filmbildner unter den vorgenannten wasserlöslichen organischen Polymeren. Weiterhin lassen sich in diesem Stadium auch Farbstoffe oder Pigmente auf die Partikel aufbringen, um so eine eventuelle Eigenfarbe, die meist von den Antikörpern herrührt, zu überdecken bzw. zu verändern. Als inertes und physiologisches unbedenkliches Pigment hat sich insbesondere Titandioxid bewährt, das vorzugsweise in wäßriger Dispersion eingebracht wird. Das über die Dispersion aus den Hüllsubstanzen bzw. über eine gegebenenfalls vorhandene Polymer-Lösung

zugeführte Wasser wird bei der gleichzeitig vorgenommenen oder anschließend erneut erforderlichen Trocknung wieder entfernt.

Das erfindungsgemäße Granulat wird vorzugsweise zur Herstellung fester, insbesondere teilchenförmiger Wasch-, Nachspül- oder Reinigungsmittel verwendet, die durch einfaches Vermischen der Antikörperhaltigen Granulate mit in derartigen Mitteln üblichen weiteren teilchenförmigen Komponenten erhalten werden können. Für die Einarbeitung in teilchenförmige Wasch-, Nachspül- oder Reinigungsmittel weist das Granulat vorzugsweise mittlere Korngrößen im Bereich von 0,1 mm bis 2 mm, insbesondere 0,4 mm bis 1,6 mm auf.

Durch Sieben oder Windsichten können bei der Herstellung eventuell auftretende staubförmige Anteile mit einer Korngröße unter 0,1 mm, insbesondere unter 0,4 mm sowie eventuelle Grobanteile mit einer Korngröße über 2 mm, insbesondere über 1,6 mm entfernt und gegebenenfalls in den Herstellungsprozeß zurückgeführt werden. Die erfindungsgemäßen Granulate enthalten vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, insbesondere höchstens 1 Gew.-% an Partikeln mit Korngrößen außerhalb des Bereichs von 0,2 mm bis 1,6 mm.

Die erhaltene Granulatzubereitung besteht aus weitgehend abgerundeten, staubfreien Partikeln, die in der Regel ein Schüttgewicht von etwa 500 bis 900 Gramm pro Liter, insbesondere 650 bis 880 Gramm pro Liter, aufweisen. Die erfindungsgemäßen Granulate zeichnen sich durch eine sehr hohe Lagerstabilität, insbesondere bei Temperaturen über Raumtemperatur und hoher Luftfeuchtigkeit, sowie ein rasches Lösungsverhalten in der Waschflotte aus. Vorzugsweise setzen die erfindungsgemäßen Granulate 100% ihrer Aktivität innerhalb von 3 Minuten, insbesondere innerhalb von 90 Sekunden bis zu 2 Minuten, in Wasser bei 25°C frei.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Inhibierung der Farbübertragung von gefärbten Textilien auf andere Textilien während des Waschens oder Spülens in einer Wasch- oder Spülflüssigkeit, dadurch gekennzeichnet, daß der Wasch- oder Spülflüssigkeit Antikörper zugesetzt werden, die in der Wasch- oder Spülflüssigkeit vorliegende Farbstoffmoleküle zu binden vermögen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Antikörper polyclonale Antikörper, monoclonale Antikörper und/oder ein oder mehrere Fragmente davon sind.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Antikörper zu Beginn oder während des Wasch- bzw. Spülvorgangs zusetzt.
4. Wasch-, Nachspül- oder Reinigungsmittel, enthaltend Antikörper, welche unter den Anwendungsbedingungen der Mittel in der Wasch-, Nachspül- oder Reinigungsflüssigkeit vorliegende Farbstoffmoleküle, insbesondere Textilfarbstoffmoleküle, zu binden vermögen.
5. Für die Einarbeitung in Wasch-, Nachspül- und Reinigungsmittel geeignetes Granulat enthaltend Antikörper, die in der Wasch-, Spül- oder Reinigungsflüssigkeit vorliegende Farbstoffmoleküle zu binden vermögen, und anorganisches und/oder organisches Trägermaterial sowie gegebenenfalls Granulierhilfsmittel.

6. Verfahren zur Herstellung eines für die Einarbeitung in Wasch-, Nachspül- und Reinigungsmittel geeigneten Granulates mit einer mittleren Korngröße von 0,1 mm bis 2 mm durch Extrudieren eines durch Vermischen der Antikörper, die die in der Wasch- oder Spülflüssigkeit vorliegende Farbstoffmoleküle zu binden vermögen, anorganischem und/oder organischem Trägermaterial als Zuschlagstoff entstandenen Vorgemisches, gegebenenfalls Sphäronisierung des Extrudats in einem Rondiergerät, Trocknung und Aufbringen einer äußeren Umhüllungsschicht. 5

7. Verfahren zur Herstellung eines für die Einarbeitung in Wasch-, Nachspül- und Reinigungsmittel geeigneten Granulates mit einer mittleren Korngröße von 0,1 mm bis 2 mm durch Extrudieren eines durch Vermischen von Antikörpern, die die in der Wasch- oder Spülflüssigkeit vorliegende Farbstoffmoleküle zu binden vermögen, mit anorganischem und/oder organischem Trägermaterial als Zuschlagstoff entstandenen Vorgemisches gegebenenfalls Sphäronisierung des Extrudats in einem Rondiergerät, Trocknung und Aufbringen einer äußeren Umhüllungsschicht, wobei man in einer Wirbelschicht aus Extrudat eine äußere Umhüllungsschicht eines Antikörper enthaltenden Überzugssystems aufbringt. 15 20 25

8. Verwendung eines Granulates nach Anspruch 5 zur Herstellung fester, insbesondere teilchenförmiger Wasch-, Nachspül- oder Reinigungsmittel. 30

9. Verfahren zur Herstellung von Antikörpern oder Fragmenten davon, die in Textilwaschlösungen enthaltene Farbstoffmoleküle zu binden vermögen, dadurch gekennzeichnet, daß man sie in Pflanzen exprimiert. 35

40

45

50

55

60

65